

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-057910

(43)Date of publication of application : 25.02.1992

(51)Int.Cl.

D01F 6/18  
D01D 5/253

(21)Application number : 02-168940

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1990

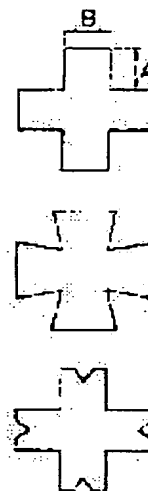
(72)Inventor : HOSAKO YOSHIHIKO  
KUNISHIGE TSUNEO  
TABUCHI TAKU

## (54) ACRYLIC YARN HAVING HIGH WATER RETENTION AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title yarn having voids, excellent water retention and after-processing by spinning a solution of acrylonitrile-based polymer from a specific nozzle into a coagulating bath, making into a yarn, washing, drawing and drying the resultant spun tow in a noncontact state.

**CONSTITUTION:** A solution of acrylonitrile-based polymer having  $\geq 22$ wt.% concentration acrylonitrile-based polymer is spun from a nozzle wherein each one side of four rectangles is mutually bonded and a ratio of unbonded side to bonded side of 0.8/1.0 to 1.5/1.0 into a coagulating bath having 50-65wt.% solvent concentration at a ratio of take-up speed/delivery linear speed of 0.60-0.85 to form a yarn. Then the yarn is washed and drawn and the two is dried in a noncontact state to give the objective yarn having two or more large voids,  $\geq 4.5\%$  area of void part in the fiber section,  $\geq 35\%$  water retention ratio,  $\geq 2.0$ g/d strength and  $\geq 2.0$ g/d knot strength.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-57910

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月25日

D 01 F 6/18  
D 01 D 5/253

Z 7199-3B  
8206-3B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高保水性アクリル繊維およびその製造方法

⑯ 特 願 平2-168940

⑰ 出 願 平2(1990)6月27日

⑱ 発 明 者 宝 迫 芳 彦 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

⑲ 発 明 者 国 重 恒 男 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

⑳ 発 明 者 田 渕 卓 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉒ 代 理 人 弁理士 庄子 幸男

日 月 年 田 渕 卓

1. 発明の名称

高保水性アクリル繊維およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維の側面に部分的に開孔した繊維軸方向に、実質的に連続した2ヶ以上の巨大なボイドを有し、かつ繊維断面に占めるボイド断面積を4.5%以上、保水率が35%以上、強度2.0 g/d以上、および結節強度2.0 g/d以上である高保水性アクリル繊維。

(2) アクリロニトリル系重合体の濃度が22重量%以上であるアクリロニトリル系重合体溶液を4ヶの矩形の一边がお互いに結合し、非結合辺と結合辺の比率が0.8/1.0ないし1.5/1.0であるノズルより、浴潤濃度が50ないし65重量%である凝固浴中に、引き取り線速度/吐出線速度が0.60ないし0.85になるように吐出し、繊維成型を行ない、洗浄延伸した後紡糸トウを非接触状態で乾燥することを特徴とする高保水性アクリル繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はボイドを有し、保水性に優れ、しかも後加工性にすぐれた繊維物性を有したアクリル繊維に関する。

(従来の技術)

アクリル繊維は風合いや染色性に優れることから、衣料、インテリアの分野で広く利用されているが、近年ではこれらの特性に加えて保水性や防炎性、制電性、吸水性、保液性さらに消臭性等の機能付与が求められている。

一般に合成繊維は吸水性、保液性の面で天然繊維に劣っており、アクリル繊維についても例外ではない。

アクリル繊維の吸水性、保液性の向上に関して従来より検討がなされ、吸水性、保液性を高めたアクリル繊維およびその製造方式が種々提案されている(特公昭50-11124号公報、特公昭51-42005号公報等)。これらは微細なボイドの形成による吸水性アクリル繊維に関するもので、繊維中に微

細な空隙を与え、この毛細管現象により吸水性、および空隙の保有によって保水性を向上させたものである。しかしこれらのアクリル繊維を製造するためには、その原液工程において繊維中に空隙を与えるための添加物を混合する必要がある。たとえば、特公昭60-11124号公報に記載された発明では、酢酸セルロースを紡糸原液に添加し繊維中に空隙を与えているが、酢酸セルロースを添加した紡糸原液はアクリロニトリル系重合体単独の紡糸原液に比較して当然ながら原液の安定性および紡糸性に劣り、保水性、吸水性を向上したアクリル繊維の製造方式としては工業的に十分満足されたものではない。また特公昭61-42805号公報記載の発明では非揮発性溶媒を添加し、乾式紡糸した後溶剤を抽出することによって繊維中に空隙を与えている。アクリル繊維の製造工程では一般に紡糸溶剤を回収することによって製造コストの低下を計っているが、このような手法は溶剤回収工程に多大な負荷を掛けるものであり特公昭60-11124号公報記載の発明と同様に工業的には完成

占めるボイド断面積を4.5%以上、保水率が35%以上、強度2.0 g/d以上、および粘弾強度2.0 g/d以上である高保水性アクリル繊維にあり、またアクリロニトリル系重合体の濃度が22重量%以上であるアクリロニトリル系重合体溶液を4ヶの矩形の辺がお互いに結合し、非結合辺と結合辺の比率が0.8/1.0ないし1.5/1.0であるノズルより、溶剤濃度が50ないし65重量%である凝固液中に、引き取り線速度/吐出線速度（以下「JS」と称す）が0.60ないし0.85になるように吐出し、繊維成型を行ない、洗浄延伸した後紡糸トウを非接触状態で乾燥することによって上記記載のアクリル繊維を製造する方法にある。

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明繊維の最も大きな特徴はそれぞれが繊維の側面に導通していて、かつ繊維軸方向に実質的に連続している巨大なボイド（以下「マクロボイド」という）を少なくとも2つ以上有していることである。これによって外部の液体を速やかに繊維中に導き入れることができる。さらに周辺に分

された技術とはいえない。

また繊維中に空隙を与えることは保水性、吸水性の向上には有効に働くものの、本来アクリル繊維が有する機械的強度を構わない易く、紡績性等の後加工通過性に問題が生じている。以上のごとく、近年高い保水性、吸水性を有するアクリル繊維の要求が高まっている中で、繊維性能および製造方式の優位性等を考慮された高保水性アクリル繊維は得られていないのが現状である。

（発明が解決しようとする課題）

本発明の目的は高い保水性、吸水性を有し、しかも従来アクリル繊維が有する機械的強度を保持し、紡績等の後加工性に優れたアクリル繊維を提供することにあるとともに工業的に有利な高保水性アクリル繊維の製造方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明の要旨とするところは、繊維の側面に部分的に開孔した繊維軸方向に、実質的に連続した2ヶ以上の巨大なボイドを有し、かつ繊維断面に

散在した微細なボイド（以下「ミクロボイド」という）を有しマクロボイドを通じて導入された液体が各ミクロボイドに分配されることによって、高い保水性を得ることができる。ここで繊維軸方向に実質的に連続しているとは、ボイドの断面方向の寸法に比較して、その繊維軸方向の寸法が圧倒的に大きく断面方向の寸法の数十倍以上であって、見掛け上ボイドが連続して見えることを意味する。

さらにマクロボイドとは、繊維断面で観察される不定形のボイドについて断面積から算出した仮想直径がおよそ1 $\mu$ m以上、好ましくは3 $\mu$ m以上の大きなボイドである。またこれらマクロボイドは繊維側面に近いところに設置されているべきである。ボイド寸法が大きいことは液体の吸い込みと保液に有利であり、本発明の特徴を発揮するための必須条件である。一方ミクロボイドとは、上記以下のものであるが、多くは0.5 $\mu$ m以下のものである。繊維軸方向に実質的に連続したマクロボイドは本発明の重要な特性であり、これによ

って各部分で吸収された液体が速やかに繊維全体にいきとおり、保液量や吸液量のみだけでなく、その速度を早くすることができる。マクロボイドの数はこの吸液の速さに関係し、2ヶ以上必要である。また衣料やインテリア用途で使用する時の透湿性を高くすることができる。本発明が目的とする保水性能を確保するためには繊維の断面に占めるボイド部面積は4.5%以上好ましくは5%以上であることを要する。さらに本発明の繊維は、中央部が従来のアクリル繊維と同様に空隙のない緻密な構造を有することからアクリル繊維が有する機械的強度を維持し、紡績工程等の後加工性に優れたものである。

本発明で得られる繊維の一例を第1図に例示する。第1図において、1は本発明のアクリル繊維で、2はマクロボイド、3はマクロボイドの1部がスリット上に繊維側面に開孔している状態を示すものである。5はアクリル繊維によく認められる繊維表面のしわであるが、本発明では一般に強いしわを持っている。このような形態で構成され

ことによってマクロボイドが得られるものである。

このため矩形ノズルの一部がくびれた形状や台形更に三角形の一端が結合したノズルでも紡糸条件を適宜選択することによって本発明繊維をえることが可能である。

本発明の繊維を製造するための第二の要件は、JSを0.45ないし0.85の範囲に設定することにある。本発明の繊維を得る上でJSは重要なファクターである。JSが0.45未満では得られた繊維の断面形状が円形断面と成りボイドのつぶれた状態となり十分な吸水性を有する繊維が得られない。逆にJSが0.85を超えると得られた繊維の断面形状はノズルの形状を保ち十字の断面を有する繊維となって、マクロボイドのない繊維となる。

本発明の繊維を製造するための第3の要件は、アクリロニトリル系重合体の濃度が22重量%以上の紡糸原液を使用することにある。一般に紡糸原液中のアクリロニトリル系重合体の濃度が低いほどマクロボイド、ミクロボイドを生成し易く、

### 特開平4-57910(3)

ている本発明の繊維が持つ保水能力は後に示す評価法によって保水率35%以上、繊維強度2.0 g/d以上、繊維の結節強度2.0 g/d以上である。これらの性能を持つことによって、はじめて通常のアクリル繊維が有する機械的強度を維持し、しかも高度の保水性を与えることができる。

本発明繊維を製造するための第一の要件は、非結合辺と結合辺の比率が0.8/1.0ないし1.5/1.0である4ヶの矩形の一端が結合したノズルより、該重合体原液を吐出し繊維成型することにある。このようなノズルの例を第2図に示した。ノズルの非結合辺(A)と結合辺(B)の比が0.8/1.0未満だと、得られた繊維は円形の断面を有する繊維となるが、マクロボイドはつぶれ、十分満足する吸水性を有する繊維が得られなくなる。逆に非結合辺と結合辺の比率が1.5/1.0を超えると、得られた繊維の断面はノズルの原形を保持しマクロボイドが生成しない。本発明の繊維は該ノズルから吐出された重合体原液が十分凝固する前にノズルの隣接する外側の繊維軸方向の一部が結合する

得られた繊維の保水性は向上するが、ボイドの生成が繊維の中央部に達し繊維の機械的強度を損なうものとなる。本発明の繊維の要件である強度2.0 g/d以上、結節強度2.0 g/d以上を得るためには紡糸に供される紡糸原液中のアクリロニトリル系重合体は少なくとも22重量%の濃度が必要である。紡糸原液中のアクリロニトリル系重合体濃度の上限は規制しないが、紡糸JSが0.60ないし0.85の範囲であれば適宜重合体濃度を設定出来る。しかし、実際には重合体濃度を高くすると紡糸JSが上がり、紡糸JSを低下するためにはノズル孔の面積を小さくする必要がある。このような条件設定は紡糸ノズルにかかる圧力を高めることになり、紡糸を安定に行なう上では好ましくない。このため現実的な重合体濃度の上限としては約27重量%である。

本発明の繊維を製造するための第4の要件は、凝固浴中の浴液濃度を50ないし65重量%にすることにある。凝固浴中の浴液濃度が50重量%未満になると、得られた繊維は比較的ノズルの形

## 特開平4-57910(4)

状を保ちマクロボイドの少ない繊維となり、また、凝固浴中の溶剤の濃度が65重量%を超えると紡糸性が不良となり、いずれも本発明繊維の目的である高い保水性を得ることができない。

本発明の第5の要件は、上述の方法で繊維成型し、洗浄延伸後の紡糸トウを非接触状態で乾燥することにある。このような乾燥方式としては熱風乾燥等の方式が有効である。非接触状態にすることで紡糸トウ中に生成したボイドを消失することなく乾燥が可能となり、得られた繊維の保水性を高いレベルで維持することができる。乾燥温度としては特に規定するものではないが、アクリル繊維の着色を抑える上では低い温度、たとえば60ないし100度が好ましい。

本発明繊維の製造に使用される溶剤としては、通常湿式紡糸に用いられる溶剤であれば特に限定するものではない。これら溶剤としてはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等の有機溶剤、濃硝酸、ロダン塩水溶液、塩化亜鉛水溶液等の無機系溶媒

本発明の繊維に用いられるアクリロニトリル系重合体は前述した如くであるが、該重合体の重合度は通常繊維形成用として使用される範囲のものであれば特に限定するものではない。

アクリロニトリル系重合体は溶剤に溶解され、所定の濃度の紡糸原液が得られる。紡糸原液の溶解濃度または溶解方式は一般に使用される方式が採用される。

かくして得られた重合体溶液は、紡糸口金より吐出し繊維に成型される。凝固浴中の濃度はアクリル繊維を製造する上での一般的な範囲であれば問題ない。

得られた凝固糸は延伸、洗浄を施され、溶剤を付与させた後乾燥される。乾燥後の繊維は湿熱緩和を施され、アクリル繊維としての適切な性能が与えられる。乾燥繊維の湿熱緩和工程はアクリル繊維に適切な機械的強度、特に粘弾強度を与える上で重要である。本発明の繊維は通常アクリル繊維を製造する上で用いられる湿熱緩和条件によって容易に得ることができる。この湿熱緩和条件は使

も使用できるが、ボイドの形成のし易さから有機溶剤が有利に使用され、また凝固剤としては水、アルコール等が使用されるが工業的には水が最も好ましい。本発明の繊維を得るための凝固浴中の溶剤の濃度範囲は有機溶剤・水の凝固浴の範囲を示したものであり、無機溶剤または水以外の凝固剤を使用する場合にはそれぞれ凝固浴の濃度を設定する必要がある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるアクリロニトリル系重合体とは、アクリロニトリルを主成分とする共重合体を意味するものである。アクリロニトリルと共重合可能な不飽和単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸およびこれらの誘導体、酢酸ビニル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が上げられる。更に目的によってはビニルベンゼンスルホン酸、メタクリルスルホン酸またはそれらの塩やポリエチレングリコール成分を有するアクリル酸系誘導体等を含有したアクリロニトリル系重合体を使用することも可能である。

用するアクリロニトリル系重合体の湿熱特性によって適宜条件を設定する必要がある。

本発明によって得られた繊維の保水率および繊維断面に占めるボイド部の面積は以下の方法で測定した。

(保水率)

常法により精練した繊維を水中に24時間浸漬した後、1000Gの加速度のもとで10分間延伸脱水した原綿の重量( $W_1$ )を測定する。この繊維を110℃で3時間熱風乾燥した後の重量( $W_2$ )を秤量して以下の式から算出する。

$$\text{保水率}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

(繊維断面に占めるボイド部の面積)

走査型電子顕微鏡により撮影した繊維の断面写真から任意に5本の繊維を選択し、それぞれの繊維断面に占めるボイド部の面積( $A_{vi}$ )および繊維断面面積( $A_{si}$ )を測定し、以下の式から算出した。

特開平4-57910 (5)

繊維断面に占めるボイド部の面積 (%) =

$$\frac{1}{5} \times \sum_{i=1}^n \left( \frac{A_{i-1}}{A_{i-1}} \right)$$

(実施例)

以下の実施例によって本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

アクリロニトリル 93 重量%と酢酸ビニル 7 重量%からなる比粘度 0.175 (0.1 % ジメチルフォルムアミド (DMF) 溶液、25℃測定) アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し固形分濃度 2.4 重量%の紡糸原液をえた。これを非結合辺と結合辺の比率を変えた第 2 図 - A に示す十字形ノズルよりジメチルアセトアミドと水が 55/45 重量%からなる凝固槽に JS 0.72 ないし 0.77 で紡出し、沸水中で 5 倍延伸し洗浄後 80℃の熱風乾燥機で乾燥した後湿熱緩和を施し、3 デニールの繊維をえた。得られた繊維の保水率、および繊維の断面に占めるボイド部面積を算出した。この結果を表 1 に示した。

#### 実施例 2

アクリロニトリル 93 重量%と酢酸ビニル 7 重量%からなる比粘度 0.175 (0.1 % DMF 溶液、25℃測定) アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し固形分濃度 2.4 重量%の紡糸原液をえた。これを非結合辺と結合辺の比率が 1.0 の第 2 図 - A に示す一辺 30 μ の十字形ノズルよりジメチルアセトアミドと水が 55/45 重量%からなる凝固槽に JS を変更して紡出し、沸水中で延伸、洗浄後 80℃の熱風乾燥機で乾燥した後湿熱緩和を施し、3 デニールの繊維をえた。得られた繊維の保水率および繊維断面に占めるボイド部面積を算出した。この結果を表 2 に示した。

表 1









実験 No	1 比較例	2 実施例	3 実施例	4 比較例
ノズルの結合辺/非結合辺	35 μ / 35 μ 1.00	30 μ / 30 μ 1.00	25 μ / 38 μ 1.48	22 μ / 45 μ 2.04
繊維の保水率 (%)	29.5	38.5	35.2	30.1
繊維断面に占めるボイド部面積 (%)	2.7	5.2	4.8	3.5
繊維断面形状				
繊維強度 (g/d)	2.35	2.33	2.31	2.52
紡糸強度 (g/d)	2.12	2.16	2.21	2.24

表 2

実験 No	5 比較例	6 実施例	7 実施例	8 比較例
JS (-)	0.55	0.60	0.85	1.05
繊維の保水率 (%)	31.5	35.3	35.2	23.0
繊維断面に占めるボイド部面積 (%)	3.2	4.7	4.5	2.7
繊維断面形状				
繊維強度 (g/d)	2.35	2.36	2.25	2.38
紡糸強度 (g/d)	2.32	2.15	2.28	2.15

## 特開平4-57910 (6)

## 実施例3

アクリロニトリル93重量%と酢酸ビニル7重量%からなる比粘度0.175(0.1%DMF溶液、25℃測定)アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し固形分濃度24重量%の防水原液をえた。これを非結合辺と結合辺の比率が1.0の第2図-aに示す一辺30μの十字形ノズルより、表4に示すジメチルアセトアミドと水からなる凝固浴中にJS0.74で紡出し、沸水中で5倍延伸し洗浄後80℃の熱風乾燥機で乾燥した後湿熱緩和を施し、3デニールの織物をえた。得られた織物の保水率さらに織物の断面に占めるポイド部面積を算出した。この結果を表3に示した。

表3

実験No	比較例	10	2	11
実験例	比較例	実験例	実験例	実験例
凝固中0.74/2.77/7.74の濃度(重量%)	40	50	55	60
凝固浴の温度(℃)	40	40	40	40
織物の保水率(%)	33.3	36.5	38.5	36.0
織物断面に占めるポイド部面積(%)	4.1	4.8	5.2	4.5
織物強度(g/d)	2.20	2.35	2.33	2.16
粘着強度(g/d)	2.10	2.12	2.16	2.82

## 実施例4

アクリロニトリル93重量%と酢酸ビニル7重量%からなる比粘度0.175(0.1%DMF溶液、25℃測定)アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、各種固形分濃度の防水原液をえた。これを非結合辺と結合辺の比率が1.0である第2図-aに示す十字形(一辺30μ)ノズルより、ジメチルアセトアミドと水が55/45重量%からなる凝固浴中に紡出し、沸水中で5倍延伸し洗浄、乾燥した後湿熱緩和を施し、3デニールの織物をえた。得られた織物の保水率をさらに織物の断面に占めるポイド部面積を算出した。この結果を表4に示した。

表4

実験No	比較例	12	13	14	2
実験例	比較例	実験例	実験例	実験例	実験例
防水原液の重合体濃度(重量%)	15	20	22	24	24
防水JS	0.56	0.62	0.68	0.74	0.74
織物の保水率(%)	47.2	43.0	41.3	38.5	38.5
織物断面に占めるポイド部面積(%)	6.2	5.7	5.4	5.1	5.1
織物強度(g/d)	1.71	1.95	2.10	2.33	2.33
粘着強度(g/d)	1.47	1.72	2.04	2.16	2.16

特開平4-57910 (7)

## 実施例5

アクリロニトリル93重量%と酢酸ビニル7重量%からなる比粘度0.175(0.1%DMF溶液、25℃測定)アクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、固形分濃度24重量%の紡糸原液をえた。これを非結合辺と結合辺の比率が1.0で一辺30μの第2図-bに示す十字形ノズルより、表4に示すジメチルアセトアミドと水が55/45重量%からなる凝固浴中にJ50.74で紡出し、沸水中で5倍延伸し洗浄後、表5に示す乾燥方式で乾燥した後型熱緩和を施し、3デニールの繊維をえた。得られた繊維の保水率をさらに繊維の断面に占めるポイド部面積を算出した。この結果を表5に示した。

表5

実施例	17	2	16	15	
実施例	17	2	16	15	
乾燥方式	熱風乾燥 100℃	熱風乾燥 80℃	ロール乾燥 100℃	ロール乾燥 120℃	
繊維の保水率(%)	39.0	38.5	33.5	32.0	
繊維断面に占めるポイド部面積(%)	5.3	5.2	4.2	4.1	
繊維強度(g/d)	2.26	2.33	2.32	2.40	
伸縮強度(g/d)	2.12	2.16	2.17	2.15	

## (発明の効果)

本発明による繊維は、衣料用途、インテリア用途において、ポイドを多く有することから保水性の高い繊維製品あるいは保水性の高い繊維製品として利用することができ、しかもアクリル繊維の有する本来の機械的性能を有することから紡績等後工程においても通常のアクリル繊維の手法が適用できる。また本発明の製造方式は特定の添加物を使用することなく、従来のアクリル繊維を製造する工程で効率よく製造でき、本発明の工業的な意義は大きい。

## 4. 図面の簡単な説明

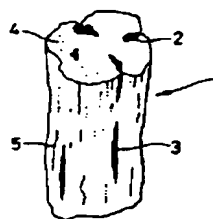
第1図は本発明の繊維の繊維断面を示すモデル状態図、第2図は本発明に用いられる紡糸ノズル形状の例を示したものであり、Aは非結合辺、Bは結合辺を示す。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 庄子 幸



第1図



第2図

